

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
23. August 2001 (23.08.2001)

PCT

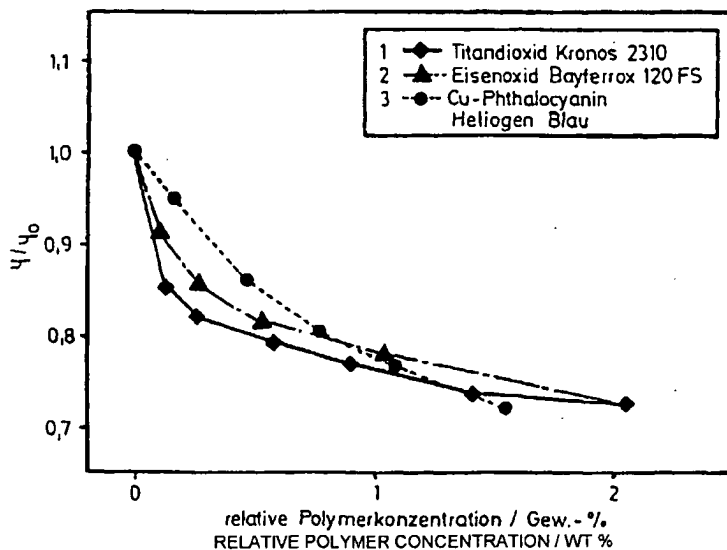
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/60926 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09C 3/10 (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FORSCHUNGSINSTITUT FÜR PIGMENTE UND LACKE E.V. [DE/DE]; Allmandring 37, 70569 Stuttgart (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/01670
- (22) Internationales Anmeldedatum: 15. Februar 2001 (15.02.2001) (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHAUER, Thadeus [DE/DE]; Waldenser Strasse 56, 75382 Neuhengstett (DE). ENTENMANN, Marc [DE/DE]; Hintere Strasse 57, 70734 Fellbach (DE). EISENBACH, Claus, D. [DE/DE]; Verdistrasse 12, 71069 Sindelfingen (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 06 538.4 15. Februar 2000 (15.02.2000) DE (74) Anwälte: WÖSSNER, Gottfried usw.; Hoeger, Stellrecht & Partner, Uhlandstrasse 14c, 70182 Stuttgart (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR COATING SUBSTRATE SURFACES WITH LCST POLYMERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG VON SUBSTRATOBERFLÄCHEN MIT LCST-POLYMEREN



1...TITANIUM DIOXIDE KRONOS 2310  
2...IRON OXIDE BAYFERROX 120 FS  
3...CU PHthalOCYANINE  
HELIOGEN BLEU

(57) Abstract: The aim of the invention is to treat particles in such a way that said particles are stabilised in liquid mediums, such as lacquers for instance, as dispersed particles. The invention relates to a method for coating particles with LCST polymers. The inventive method is characterised by the steps a) dissolving an LCST polymer in a solvent and at a temperature below the LCST; b) mixing the solution obtained in step a) with the particles to be coated and c) increasing the temperature of the mixture obtained in step b) until LCST polymers start depositing on the particle surfaces or longer.

(57) Zusammenfassung: Um Partikel so behandeln zu können, dass sie als dispergierte Teilchen in flüssigen Medien, wie zum Beispiel in Lacken, stabilisiert werden, wird ein Verfahren zur Beschichtung von Partikeln mit LCST-Polymeren vorgeschlagen, das gekennzeichnet ist durch die Schritte a) Lösen eines LCST-Polymeren in einem Lösemittel bei einer Temperatur unterhalb

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/60926 A1



(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

## VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG VON SUBSTRATOBERFLÄCHEN MIT LCST-POLYMEREN

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von Substratoberflächen mit LCST-Polymeren, insbesondere die Beschichtung von Pigmentpartikeln und insbesondere die irreversible Beschichtung von partikulären und nicht partikulären Substratoberflächen ganz allgemein.

LCST-Polymere sind Polymere, die bei niedrigen Temperaturen in einem Lösemittel löslich sind und bei Erhöhung der Temperatur und Erreichen der sogenannten LCST (lower critical solution temperature) aus der Lösung als gesonderte Phase abgeschieden werden.

Eine Definition hierzu findet sich insbesondere in der Monographie "Polymere" von Hans-Georg Elias, Hüthig und Wepf-Verlag, Zug, 1996, Seiten 183 bis 184.

Pigmente sind feinteilige partikelförmige Materialien, die in einem Träger- oder Matrixmaterial eingemischt die Farbgebung beeinflussen oder bestimmen. Aus Kostengründen werden die Pigmente in möglichst geringen Mengen eingesetzt. Aufgrund von Wechselwirkungskräften kommt es insbesondere beim Einarbeiten der Pigmentpartikel in das Träger- oder Matrixmaterial zu Agglomerationserscheinungen, so daß die Zahl der für die Farbgebung zur Verfügung stehenden Partikel vermindert wird. Das Auflösen der Agglomerate gestaltet sich zum Teil sehr schwierig

- 2 -

oder mindestens langwierig. Will man dennoch einen gewünschten Farbton innerhalb akzeptabler Zeit und mit vertretbarem Aufwand erzielen, bleibt als Alternative nur die Erhöhung der Pigmentzugabe.

Andererseits weisen die Pigmentpartikel, insbesondere von anorganischen Pigmenten, eine wesentlich höhere Dichte auf als das in der Regel organische Träger- oder Matrixmaterial, so daß bei längerem Ruhen von Pigmentdispersionen Sedimentationseffekte beobachtet werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Partikel so zu behandeln, daß sie als dispergierte Teilchen in flüssigen Medien, wie zum Beispiel in Lacken, stabilisiert werden.

Erfindungsgemäß werden die Partikel mit einer Beschichtung mit LCST-Polymeren versehen, wobei dies dadurch geschieht, daß zunächst ein LCST-Polymer in einem Lösemittel bei einer Temperatur unterhalb LCST gelöst wird, die Partikel mit der so erhaltenen Lösung gemischt werden und dann die Temperatur der so erhaltenen Mischung bis zum Einsetzen von Ablagerung von LCST-Polymer auf den Partikeloberflächen und gegebenenfalls darüber hinaus erhöht wird.

LCST-Polymere sind insbesondere dazu geeignet, vollständige Umhüllungen von Teilchen zu bilden, ohne dabei die Farbe der Partikel selber zu beeinflussen, da die LCST-Polymere im sichtbaren Bereich vollständig transparent sind.

Erstaunlicherweise läßt sich nicht nur eine Stabilisierung der Partikel in flüssigen Medien, wie beispielsweise Lacken oder dergleichen, erzielen, sondern überraschend wurde gefunden, daß die Farbstärke von Pigmenten voll erhalten bleibt, da aufgrund der Beschichtung mit LCST-Polymeren keine Agglomeration der feinen Pigmentpartikel erfolgt.

- 3 -

Als Beispiele für Partikel, die sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichten lassen, seien genannt:

Pigmente:            Titandioxid-, Eisenoxid-, Zinkoxid-, Ruß- und  
                         Cu-Phthalocyaninpartikel;

Füllstoffe:        Bariumsulfat-, Talkum-, Silikat-, Schwerspat-  
                         partikel;

Nanopartikel:    Eisenoxid-, Titandioxid- und Siliciumdioxid-  
                         partikel;

Mikrofasern:     Glas-, Kohle-, Textil- und Polymerfasern.

Ferner hat es sich erwiesen, daß aufgrund der Beschichtung der Partikel mit LCST-Polymer eine bessere Kompatibilität der Partikel bzw. Teilchen mit dem Trägermedium oder einer Matrix erzielt werden kann, d. h. die Teilchen unabhängig von ihrer Natur an wäßrige oder aber auch an organische Medien angepaßt werden können.

Ferner wurde überraschend gefunden, daß die Beschichtung der Partikel, insbesondere plättchenförmigen Partikeln von Effektpigmenten, mit LCST-Polymer darüber hinaus einen Schutz gegen mechanische Beschädigung bei Scherbelastungen, wie z. B. dem Extrudieren, bietet.

Die Partikel werden der Lösung des LCST-Polymeren vorzugsweise als Dispersion zugemischt, wobei bevorzugt dasselbe Lösemittel wie das der LCST-Polymerlösung zum Einsatz kommt und die Temperatur der Dispersion unter die LCST abgesenkt wird.

Besonders bevorzugt werden die LCST-Polymerbeschichtungen als vollständige Umhüllung der (Pigment-)Partikel vorgenommen.

- 4 -

Die Schichtdicken der LCST-Polymerbeschichtungen liegen bevorzugt bei  $\geq 20$  nm, weiter bevorzugt bei  $\geq 25$  nm und besonders bevorzugt bei  $\geq 50$  nm.

Eine besonders homogene dicke Beschichtung von Oberflächen erhält man dann, wenn man zyklisch das zu beschichtende Material in der Mischung mit der LCST-Polymerlösung nach dem erstmaligen Erwärmen auf eine Temperatur oberhalb der LCST ein- oder mehrfach abkühlt und wieder erwärmt.

Besonders bevorzugt wird das Verfahren der Beschichtung so durchgeführt, daß nach der Ausbildung der Beschichtung oder bei Ausbildung der Beschichtung die LCST-Polymere auf der Oberfläche der damit zu beschichtenden Substrate immobilisiert werden.

Für die Immobilisierung eignen sich mehrere Verfahren, die eine Vernetzung oder Verankerung der Beschichtung auf der Substratoberfläche zur Folge haben. Diese Vernetzung oder Verankerung kann durch geeignete Modifizierungen des Polymers und/oder des Substrats zustandekommen, wodurch es zur Ausbildung von chemischen Bindungen zwischen den einzelnen Polymerketten (Vernetzung) und/oder zwischen Substrat und LCST-Polymer kommt. Als Beispiele für eine geeignete Modifizierung der LCST-Polymere wäre die Einführung einer radikalisch vernetzbaren Gruppe bzw. von Säurechlorid- oder Chloroformiatgruppen zu nennen, da dadurch eine Reaktion mit OH-, NH-Gruppen im Polymer (Vernetzung) bzw. mit OH-, NH-Gruppen an der Substratoberfläche (Verankerung) möglich wird.

Eine weitere Möglichkeit zur Immobilisierung der LCST-Polymer-schicht besteht auch im thermodynamischen Sinne, indem entweder das LCST-Polymer mit stark mit der Substratoberfläche wechselwirkenden Gruppen (ionische, polare, unpolare Wechselwirkungen) modifiziert wird oder indem eine möglichst tiefliegende LCST des Polymeren angestrebt wird.

Aus der Literatur sind Reaktionen bekannt, bei denen Polymere durch sogenannte Grafting-from-Verfahren an Oberflächen angebunden werden. Diese Grafting-from-Reaktionen können durch Einführung von bestimmten Gruppen auf der Oberfläche ausgelöst werden. Je nach Modifizierung der Oberfläche werden dann Monomere auf die Oberfläche radikalisch, kationisch oder anionisch aufpolymerisiert (siehe: K. Fujiki, N. Tsubokawa, Y. Sone, Polym. J. 22).

Das Polymer kann jedoch auch radikalisch an die Oberfläche aufgepfropft werden (siehe T. Tsubokawa, A. Naitoh, J. Jpn. Soc. Colour Mater. 72 (8) (1999) 475).

Nachteilig bei dieser Technik ist, daß das Grafting-from-Verfahren eine funktionalisierte Oberfläche voraussetzt, die nicht bei allen Substraten gegeben ist oder geschaffen werden kann.

Die eventuell zusätzlich notwendige Funktionalisierung der Oberfläche bedeutet aber einen zusätzlichen Verfahrensschritt.

Darüber hinaus ist dann in Gegenwart der Substrate die anschließende Polyreaktion durchzuführen, die ihrerseits ganz bestimmte Reaktionsbedingungen, wie Temperatur, Lösemittel etc., erfordern, was häufig zu einer mindestens partiellen Flokulation der Substratteilchen führt. Statt einer Beschichtung von einzelnen Substratpartikeln erhält man dann beschichtete Flokulate.

Der Vorteil des vorliegenden Verfahrens liegt in der generellen Möglichkeit zur Modifizierung von Oberflächen unterschiedlichster Art mit Polymerschichten von einstellbarer Dicke. Durch geeignete Wahl von LCST-Polymeren mit guten Ankergruppen und einer möglichst niedrigen LCST wird das Polymere thermodynamisch auf der Substratoberfläche immobilisiert, so daß oftmals

- 6 -

auf eine zusätzliche Vernetzung oder Verankerung verzichtet werden kann.

Bei der Auswahl der LCST-Polymere für die thermodynamische Immobilisierung wird darauf geachtet, daß die LCST-Temperatur möglichst unterhalb der Einsatztemperatur des beschichteten Substrats, beispielsweise Raumtemperatur, liegt und die Differenz zur LCST möglichst groß ist, d. h. die Temperaturdifferenz liegt bevorzugt bei  $\geq 10$  °C, weiter bevorzugt bei  $\geq 15$  °C. Die LCST liegt deshalb bevorzugt bei  $\leq 15$ , weiter bevorzugt  $\leq 10$  °C.

Besonders geeignete Substrate sind neben Pigmenten auch Füllstoffe für Kunststoffe und Lacke, die in Partikelform vorliegen und im Endprodukt möglichst fein und gleichmäßig verteilt vorliegen sollen. Auch hier eignet sich dieses Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften dieser Füllstoffe, indem die Füllstoffpartikel einzeln erhalten bleiben und keine Agglomerationen eingehen und sich darüber hinaus gleichzeitig an die Kunststoffmatrix bzw. das Lackmedium bzw. den Lackträger anpassen lassen.

Das zuvor beschriebene Verfahren eignet sich auch zur Beschichtung von nicht partikulären Substratoberflächen mit LCST-Polymer, wobei dabei

- (a) ein LCST-Polymer in einem Lösemittel bei einer Temperatur unterhalb der LCST gelöst wird;
- (b) die in Schritt (a) erhaltene Lösung mit der Substratoberfläche des zu beschichtenden nicht partikulären Substrats in Kontakt gebracht wird; und
- (c) die Temperatur bis zum Einsetzen der Ablagerung von LCST-



- 7 -

Polymer auf der Substratoberfläche oder darüber hinaus erhöht wird.

Eine weitere besonders wichtige Anwendung der vorliegenden Erfindung liegt in der Beschichtung von Halbleiterwafern als Substrat mit LCST-Polymeren.

Wahlweise kann die Oberfläche der Halbleiterwafer bereichsweise oder vollflächig mit abgelagerten LCST-Polymeren hydrophobiert oder aber auch hydrophilisiert werden.

Somit eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren auch, um Masken auf Oberflächen von Halbleiterwafern zu erzielen, indem gezielt LCST-Polymere mit hydrophilem und/oder hydrophobem Charakter auf der Oberfläche abgelagert und immobilisiert werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit nicht nur das erfindungsgemäße Verfahren, sondern auch Pigmente mit einer Beschichtung aus einem LCST-Polymeren, die die vorgenannten Vorteile aufweisen. Daneben gehören in den Bereich der Erfindung auch Füllstoffe, die an ihrer Oberfläche eine LCST-Polymerbeschichtung aufweisen und insbesondere aber auch Halbleiterwafer, welche eine Oberflächenbeschichtung aus immobilisierten LCST-Polymeren umfassen.

Mit den erfindungsgemäß beschichteten Pigmenten lassen sich bindemittelfreie Pigmentpasten mit einem Trägermedium, vorzugsweise Wasser oder ein organisches Lösemittel, herstellen, die sich aufgrund ihrer Freiheit von Bindemitteln universell in Farben und Lacken einsetzen lassen. Damit entfällt die Notwendigkeit, geänderte Pigmentpasten für die Farben und Lacke mit unterschiedlichen Bindemittelsystemen vorrätig zu halten. Außerdem lassen sich die erfindungsgemäßen bindemittelfreien Pigmentpasten sehr einfach in den aufnehmenden Medien (Farben, Lacke, Kunststoffe etc.) einmischen, da aufgrund der LCST-Be-

schichtung eine Agglomeration der Pigmentpartikel vermieden wird und der Mischvorgang hierauf keine Rücksicht zu nehmen braucht (Dispergieren entfällt).

Die LCST-Beschichtung gemäß der vorliegenden Erfindung - ob bei partikulären oder nicht partikulären Substraten - kann als Schutzschicht für darunterliegende Beschichtungen mit UV-Stabilisatoren, Chromophoren oder luminiszierenden Komponenten dienen.

Denkbar ist es auch, solche funktionellen Komponenten in die LCST-Beschichtung selbst einzubauen oder auch chemisch mit dem LCST-Polymeren verknüpft auf der Substratoberfläche abzulagern.

Neben der Schutzfunktion kann die Beschichtung mit LCST-Polymeren auch als modifizierte Partikeloberfläche fungieren, auf der eine weitere Funktionalisierung der Oberfläche vorgenommen werden kann.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung besonders geeignete LCST-Polymere sind beispielsweise:

- Polyethylenoxid(PEO)-Derivate
- Polypropylenoxid(PPO)-Derivate
- Poly(N-isopropylacrylamid)
- Ethyl(hydroxyethyl)-cellulose
- Poly(N-vinylcaprolactam) und
- Poly(methylvinylether).

Diese und weitere Vorteile der Erfindung werden im folgenden anhand von Beispielen und der Zeichnung noch näher erläutert. Es zeigen im einzelnen:

Fig. 1                      Quasiadsorptionsisothermen für ein LCST-Polymer  
auf verschiedenen Pigmenten;

- Fig. 2            Kompatibilitätsverbesserung bei Cu-Phthalocyaninblau-Pigmenten in Acrylat-Bindemitteln mittels erfindungsgemäßer LCST-Beschichtung;
- Fig. 3            erfindungsgemäßer Stabilisierungseffekt von LCST-Polymeren auf Pigmente; und
- Fig. 4            erfindungsgemäßer Effekt von LCST-Polymeren auf die Farbstärke von Pigmenten.

In den folgenden Beispielen 1 bis 3 werden anhand verschiedener Pigmente die erfindungsgemäße Beschichtung mit einem LCST-Polymeren und deren Effekte aufgezeigt.

#### Beispiel 1

Ein PEO-PPO-PEO Blockcopolymeres mit einem Molekulargewicht von 4.000 g/mol und einem LCST-Wert von 8 °C (erhältlich von der Firma Aldrich) als LCST-Polymeres wird in destilliertem Wasser bei ca. 5 °C mit einer Konzentration von ca. 10 Gew.% in Lösung gebracht. Diese Lösung wird auf ca. 1 °C temperiert.

Parallel dazu wird eine 1 vol.% Dispersion eines Titandioxidpigments (Kronos 2310 der Firma Kronos International) hergestellt, wobei 6,8 g des Pigments mit 400 g Glasperlen (Durchmesser 3 mm) und 168 g destilliertem Wasser in einem Weithalskolben aus Polypropylen eingewogen und ca. 30 min. in einer Scandex-Schüttelmaschine dispergiert werden. Die Dispersion (Pigment in Wasser) wird von den Glasperlen abgesiebt und mit einem Magnetrührer weitergerührt. Die Pigmentdispersion wird auf ca. 1 °C temperiert.

Zu der abgekühlten Pigmentdispersion wird unter fortgesetztem Rühren die temperierte Polymerlösung zugegeben, bis der Poly-

- 10 -

meranteil in der Mischung 5 Gew.%, bezogen auf die Pigmenteinwaage, beträgt.

Nach 2 h weiterer Temperierung auf 1 °C wird die Dispersion auf Raumtemperatur (23 °C) erwärmt und auf dieser Temperatur für 15 min. gehalten.

Dieser Vorgang, d. h. Abkühlen der Mischung auf 1 °C (2 h) und Erwärmen auf Raumtemperatur (15 min.), wird noch viermal wiederholt. Das so belegte Pigment wird bei 1 °C abfiltriert, mit destilliertem Wasser mit Raumtemperatur gespült und anschließend an Luft bei Raumtemperatur getrocknet.

Durchführung der ESA (electrokinetic sonic amplitude) Messungen:

Die ESA-Methode stellt eine relativ neue Methode zur Charakterisierung von Partikeloberflächen dar (R. W. O'Brien, D. W. Camron, W. N. Rowlands, J. Colloid Interface Sci. 173 (1985), 406):

Wird ein hochfrequentes elektrisches Wechselfeld an eine Partikeldispersion angelegt, so führen die Teilchen eine dem äußeren elektrischen Feld entsprechende Bewegung aus. Aufgrund einer Dichtedifferenz zwischen wäßrigem Medium und Partikel kommt es an den Phasengrenzen des wäßrigen Mediums zur Generierung einer Schallwelle, die zur Erregerwelle des elektrischen Feldes jedoch eine Phasenverschiebung aufweist. Diese Phasenverschiebung, sowie auch die Amplitude dieser Schallwelle (ESA), ist eine direkte Funktion der Mobilität  $\mu$  der Partikel, wobei die dynamische Mobilität wiederum von der Erregerfrequenz, sowie von Partikeleigenschaften wie Zeta-Potential und Teilchengröße, abhängt. Wird nun die dynamische Mobilität  $\mu$  eines Teilchens, das eine adsorbierte Polymerschicht aufweist, durch die Mobilität  $\mu_0$  des Teilchens ohne Polymer-Belegung geteilt, so erhält

- 11 -

man eine relative Teilchen-Mobilität  $\mu/\mu_0$ , die ein qualitatives Maß für die adsorbierte Polymerschichtdicke darstellt.

Aufnahme von Quasiadsorptionsisothermen für ein LCST-Polymer auf einer Titandioxidoberfläche unter Anwendung der ESA-Methode:

Es wird eine 1 vol.%ige Titandioxid-Pigment-Dispersion wie oben beschrieben hergestellt. Die Dispersion wird unter Rühren auf 23 °C temperiert. Nun werden 400 g der Dispersion in die ESA-Meßzelle eingewogen, unter Zugabe einer gesättigten Kaliumnitrat-Lösung (23 °C) und einer einmolaren KOH- bzw. einer einmolaren Salpetersäurelösung (ebenfalls 23 °C) auf pH 8,5 und auf eine Leitfähigkeit von 500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  eingestellt. Es folgt die Messung der dynamischen Mobilität der Titandioxidteilchen ohne Polymerbelegung bei 0,5 MHz Anregerfrequenz. Für die LCST-Polymerzugabe unterhalb der LCST-Temperatur wird die Dispersion in ein temperiertes Gefäß überführt und unter Rühren auf 2 °C abgekühlt. Es werden 100  $\mu\text{l}$  LCST-Polymer-Lösung (10 Gew.%ig) zugegeben und nach 5 min. auf 23 °C erwärmt. Die Suspension wird wieder in die ESA-Meßzelle gefüllt und die dynamische Mobilität erneut bei 0,5 MHz gemessen.

Der erhaltene relative Mobilitätswert  $\mu/\mu_0$  wird sodann gegen die zugegebene Polymermenge aufgetragen (Fig. 1, Kurve 1).

#### Beispiel 2

Analog zu Beispiel 1 werden  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Pigmente (Bayferrox 120 FS der Firma Bayer AG) unter denselben Bedingungen und denselben Mengenverhältnissen mit demselben LCST-Polymeren beschichtet.

Die  $\mu/\mu_0$ -reduzierte dynamische Mobilität der beschichteten Pigmentteilchen wurde analog Beispiel 1 bestimmt. Die Daten sind graphisch in Fig. 1 (Kurve 2) dargestellt.

### Beispiel 3

Analog Beispiel 1 werden Cu-Phthalocyaninblau-Pigmentteilchen (Heliogen Blau der Firma BASF AG) mit demselben LCST-Polymeren beschichtet, wobei die Mengenverhältnisse für die Beschichtung der Partikel gleich waren.

Die  $\mu/\mu_0$ -reduzierte dynamische Mobilität der beschichteten Pigmentteilchen wurde analog Beispiel 1 bestimmt. Die Daten sind graphisch in Figur 1 (Kurve 3) dargestellt.

Aus den Beispielen 1 bis 3 und den dabei vorgenommenen ESA-Messungen wird deutlich (Figur 1), daß das eingesetzte PEO-PPO-PEO-Copolymer als LCST-Polymer eine deutliche Wechselwirkung sowohl mit den anorganischen als auch den organischen Pigmenten eingeht. Für eine gute Wechselwirkung mit den Pigmentteilchen ist die Einhaltung der Temperaturgrenze (LCST) entscheidend.

### Beispiel 4

Hier wurden analog dem Vorgehen in Beispiel 1 Cu-Phthalocyaninblau-Pigmentpartikel (Heliogen Blau der Firma BASF AG) mit einem PEO-PPO-PEO-Blockcopolymeren  $M = 4.000 \text{ g/mol}$ ; LCST ca.  $8^\circ\text{C}$  (Pluronic der Firma BASF AG) beschichtet.

Organische Pigmente wie das hier verwendete Cu-Phthalocyaninblau zeigen in der Regel aufgrund ihrer relativ hydrophoben Oberfläche nur schwache Wechselwirkung mit stark polaren Substanzen, wie z. B. Bindemittelmolekülen auf Acrylsäurebasis.

Sind darüber hinaus, wie vorliegend, Pigment und Bindemittel mit derselben Polarität geladen, so kommt ein elektrostatischer Abstoßungseffekt hinzu, der mit der Stärke der gleichsinnigen Ladung zunimmt.

- 13 -

Diesen Fall repräsentiert der obere Kurvenverlauf von Figur 2. Daraus ist ersichtlich, daß das verwendete Acrylat-Bindemittel als negativ geladener sogenannter Polyelektrolyt mit der ebenfalls stark negativ geladenen Pigmentpartikeloberfläche des Cu-Phthalocyaninblau-Pigments keine Wechselwirkung zeigt, die reduzierte dynamische Mobilität  $\mu/\mu_0$ , nach der ESA-Methode bei 23 °C in Wasser bestimmt, bleibt konstant.

Es wird eine 1 vol.%ige Pigmentdispersion analog Beispiel 1 hergestellt. Diese wird auf 23 °C temperiert und durch Verwendung von KOH- und KNO<sub>3</sub>-Lösungen auf eine Leitfähigkeit von 2.500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  und einen pH-Wert von 8,5 eingestellt.

Für die Bestimmung der Wechselwirkung des Bindemittels mit der unmodifizierten Oberfläche wird eine 20 gew.%ige wäßrige Acrylat-Bindemittellösung (Viacryl SC 323w/70SBB, bisheriger Name: Resydrol WY 323, Vianova Resins, Firma Hoechst, Deutschland, ebenfalls auf pH 8,5 eingestellt) zutitriert und die relative Mobilität in Abhängigkeit von der zugegebenen Bindemittelmenge bestimmt (obere Kurve in Figur 2). Für die Bestimmung der Wechselwirkung einer mit LCST-Polymer modifizierten Pigmentoberfläche mit Bindemittel wird die 1 vol.%ige Pigmentsuspension auf 2 °C abgekühlt, 5 Gew.% LCST-Polymerlösung bezogen auf die Pigmentmasse (10 gew.%ige Polymerlösung in Wasser) zugegeben und nach 30 min. Temperierung auf 2 °C die Temperatur auf 23 °C erwärmt. Es wird eine 20 gew.%ige wäßrige Acrylat-Bindemittellösung (ebenfalls auf pH 8,5 eingestellt) zutitriert und die relative Mobilität in Abhängigkeit von der zugegebenen Bindemittelmenge bestimmt (untere Kurve in Figur 2).

Werden die Pigmentpartikel jedoch vor dem Inkontaktbringen mit dem Acrylat-Bindemittel erfindungsgemäß mit einem LCST-Polymeren (hier das vorgenannte PEO-PPO-PEO-Polymere) an ihrer Oberfläche modifiziert, so zeigt sich eine wesentlich stärkere Wechselwirkung (unterer Kurvenverlauf der Figur 2) und damit

eine erheblich verbesserte Kompatibilität der dispergierten Pigmentpartikel mit einem bindemittelhaltigen Medium, beispielsweise einem Acryllack.

#### Beispiel 5

Hier soll anhand von  $\text{TiO}_2$ -Pigmentpartikeln die stabilisierende Wirkung von LCST-Polymerbeschichtungen gezeigt werden:

$\text{TiO}_2$ -Partikel wurden analog Beispiel 1 mit einem PEO-PPO-PEO-Blockpolymeren  $M = 4000 \text{ g/mol}$ ; LCST = ca.  $8^\circ\text{C}$  bei identischen Mengenverhältnissen und Temperaturbedingungen beschichtet. Figur 3 zeigt die Helligkeitwerte einer Schwarzausmischung (DIN 53 235, (1977), Prüfungen an Standardfarbtiefen-Proben, Standardfarbtiefen und Farbtiefenstandards) einer mit  $\text{TiO}_2$  pigmentierten Lackschicht, wobei vergleichsweise die  $\text{TiO}_2$ -Pigmentpartikel, wie in der Industriepraxis herkömmlich, mit anorganischer Nachbehandlung (Technische Information, Titandioxid-Pigmente in Industrielacken, Kronos International, Leverkusen) und organischer Nachbehandlung (Technische Information, Titandioxid-Pigmente in Industrielacken, Kronos International, Leverkusen) eingesetzt werden. Der bei der anorganischen Nachbehandlung erhaltene Helligkeitwert wurde auf 100 % gesetzt.

Demgegenüber erreicht das herkömmliche organische Nachbehandlungsverfahren deutlich geringere relative Helligkeitwerte.

Das erfindungsgemäß mit LCST-Polymeren behandelte Titandioxid-Pigment (wie in Beispiel 4) zeigt einen deutlich erhöhten Helligkeitwert Y. Dies ist ein Beweis für den besseren Dispergierzustand der Titandioxidteilchen oder, anders ausgedrückt, für einen verminderten Agglomerationsgrad.



Beispiel 6

Ähnlich wie in Beispiel 5 zeigen auch die im vorliegenden Beispiel verwendeten Farbstärkemessungen einen verbesserten Dispergierzustand der Pigmentteilchen (hier Cu-Phthalocyaninblau und Eisenoxid Bayferrox 120 FS) nach einer erfindungsgemäßen (analog Beispiel 4) Beschichtung mit LCST-Polymer. Besonders drastische Verbesserungen zeigen sich bei dem Eisenoxid-Pigment (vgl. Figur 4). Die Messungen der relativen Farbstärke erfolgten hier anhand von Weißausmischungen der Pigmente (EN ISO 8781-1, (1995), Verfahren zur Beurteilung des Dispergierverhaltens, Teil 1: Bestimmung der Farbstärkeentwicklung von Buntpigmenten; DIN EN ISO 787-24, (1995), Allgemeine Prüfverfahren für Pigmente und Füllstoffe, Teil 24: Bestimmung der relativen Farbstärke von Buntpigmenten und des relativen Steuervermögens von Weißpigmenten - Photometrische Verfahren).

Beispiel 7

Ein Halbleiterwafer mit einer Siliciumdioxidoberfläche der Größe 1 x 1 cm wird in 3 ml destilliertes Wasser eingetaucht. Es wird auf 2 °C abgekühlt und 0,2 ml einer 10 gew.-%igen LCST-Polymerlösung (z.B. PEO-PPO-PEO-Blockcopolymer, Molmasse ca. 4000, LCST ca. 8 °C) zugegeben. Nach 2 Stunden bei 2 °C wird innerhalb einer Stunde auf 23 °C erwärmt. Danach wird wiederum auf 2 °C abgekühlt, allerdings nur für die Dauer von 10 min. und innerhalb einer Stunde auf 23 °C erwärmt. Dieser Zyklus des Abkühlens und Erwärmens wird insgesamt dreimal durchgeführt. Nach dem letzten Zyklus verbleibt der Wafer noch 24 Stunden bei 23 °C im flüssigen Beschichtungsmedium und wird nachher mit destilliertem Wasser abgespült.

Beispiel 8 (Herstellung einer Pigmentpaste)

44 g Ruß, 300 ml destilliertes Wasser und 250 ml Zirkonperlen werden in ein thermostatisiertes Dispergiergefäß gegeben, auf 2 °C temperiert und bei 4000 U/min unter Verwendung eines Hochgeschwindigkeitsrührers dispergiert. Nach 15 min. werden 60 ml einer 10 gew.-%igen LCST-Polymerlösung (Lösung eines PEO-PPO-PEO Blockcopolymeren, Molekulargewicht ca. 4000 g/mol, LCST ca. 8 °C) sowie 100 ml destilliertes Wasser zugesetzt und die Umdrehungszahl des Rührers auf 2000 U/min herabgesetzt. Nach einer Stunde Dispergierzeit bei 2 °C wird auf 23 °C erwärmt, 15 min. bei Raumtemperatur dispergiert und wiederum auf 2 °C abgekühlt. Nach 15 min. Dispergierzeit bei 2 °C wird nochmals 60 ml 10 gew.-%ige LCST-Polymerlösung zugegeben, auf 23 °C erwärmt und wiederum 15 min. bei 23 °C dispergiert. Es wird von den Perlen abgesiebt und unter Vakuum bei 45 °C Wasser abdestilliert, bis der Feststoffgehalt der Paste von ca. 20 Gew.% erreicht ist. Die hergestellte Pigmentpaste weist eine gute Stabilität gegenüber Flockulation sowie eine gute Verträglichkeit mit unterschiedlichen Bindemittelsystemen auf.

## P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur Beschichtung von Partikeln mit LCST-Polymeren, gekennzeichnet durch die Schritte
  - a) Lösen eines LCST-Polymeren in einem Lösemittel bei einer Temperatur unterhalb der LCST;
  - b) Mischen der in Schritt a) erhaltenen Lösung mit den zu beschichtenden Partikeln;
  - c) Erhöhen der Temperatur der in Schritt b) erhaltenen Mischung bis zum Einsetzen der Ablagerung von LCST-Polymeren auf den Partikeloberflächen oder darüber hinaus.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel im wesentlichen vollständig mit einem LCST-Polymeren umhüllt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtdicke der LCST-Polymerbeschichtung oder -umhüllung  $\geq 20$  nm, vorzugsweise  $\geq 25$  nm beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das abgelagerte LCST-Polymere immobilisiert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die LCST-Polymere mit funktionellen Gruppen versehen werden,

- 18 -

welche eine im wesentlichen irreversible Adsorption an der Oberfläche der Partikel erlauben.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionellen Gruppen aus Säuregruppen, Hydroxylgruppen, Aminogruppen, Phosphatgruppen, Mercaptangruppen und Siliciumverbindungen oder hydrophoben Gruppen ausgewählt sind.
7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die LCST-Polymere mit funktionellen Gruppen versehen werden, welche eine ionische oder chemische Bindung zu dem Partikelmaterial ausbilden können.
8. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die LCST-Polymere mit funktionellen Gruppen versehen werden, welche nach der Ablagerung der LCST-Polymere auf den Partikeln in einer Vernetzungsreaktion die Vernetzung der LCST-Polymere erlauben.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionellen Gruppen aus Carbonsäuregruppenderivaten, Chloroformiatgruppen, Aminogruppen, Isocyanatgruppen, Oxirangruppen und/oder radikalisch vernetzbaren Gruppen ausgewählt sind.
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionellen Gruppen so ausgewählt sind, daß sich die Vernetzungsreaktion mittels pH-Änderung der Lösung auslösen läßt.
11. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die LCST-Polymere so ausgewählt werden, daß deren LCST unterhalb der Einsatztemperatur, vorzugsweise mindestens 10 °C, weiter bevorzugt mindestens 15 °C unterhalb der Raumtemperatur liegt.

- 19 -

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Partikel Pigmentpartikel, Füllstoffpartikel, Nanopartikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser  $< 100$  nm oder Fasern, einschließlich Mikrofasern verwendet werden.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern ausgewählt sind aus Glasfasern, Kohlefasern, Textilfasern, Metallfasern oder Polymerfasern.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel granular, plättchenförmig, nadelförmig oder irregulär aufgebaut sind.
15. Verfahren zur Stabilisierung von Dispersionen von Partikeln in flüssigen Medien, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 mit einem LCST-Polymeren beschichtet werden.
16. Verfahren zur Beschichtung von nicht partikulären Substratoberflächen mit LCST-Polymer, gekennzeichnet durch die Schritte
  - a) Lösen eines LCST-Polymeren in einem Lösemittel bei einer Temperatur unterhalb der LCST;
  - b) In-Kontakt-bringen der in Schritt a) erhaltenen Lösung mit der zu beschichtenden nicht partikulären Substratoberfläche;
  - c) Erhöhen der Temperatur bis zum Einsetzen der Ablagerung von LCST-Polymeren auf der Substratoberfläche oder darüber hinaus.

- 20 -

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die LCST-Polymere mit funktionellen Gruppen versehen werden, welche eine im wesentlichen irreversible Adsorption an der Oberfläche des nicht partikulären Substrates erlauben.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionellen Gruppen ausgewählt werden aus Säuregruppen, Hydroxylgruppen, Aminogruppen, Phosphatgruppen, Mercaptangruppen und Siliciumverbindungen oder hydrophoben Gruppen.
19. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die LCST-Polymeren mit funktionellen Gruppen versehen werden, welche eine ionische oder chemische Bindung zu der nicht partikulären Substratoberfläche erlauben.
20. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die LCST-Polymere mit funktionellen Gruppen versehen werden, welche nach Ablagerung der LCST-Polymeren auf der Substratoberfläche in einer Vernetzungsreaktion die Vernetzung der LCST-Polymeren erlauben.
21. Verfahren nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionellen Gruppen aus Carbonsäuregruppen-derivaten, Chloroformiatgruppen, Aminogruppen, Isocyanatgruppen, Oxirangruppen und/oder radikalisch vernetzbaren Gruppen ausgewählt sind.
22. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionellen Gruppen so ausgewählt sind, daß sich die Vernetzungsreaktion mittels einer pH-Änderung der Lösung auslösen läßt.

- 21 -

23. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Auswahl der LCST-Polymere in der Weise erfolgt, daß die LCST-Temperatur unterhalb der Einsatztemperatur der oberflächenbehandelten nicht partikulären Substrate liegt.
24. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das nicht partikuläre Substrat ausgewählt ist aus Papier, Leder, Textilien, Platten aus Glas, Stein, Keramik, Metall oder Kunststoff.
25. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß als Substrat ein Halbleiterwafer verwendet wird.
26. Verfahren zur Herstellung von Masken auf Oberflächen von Halbleiterwafern, gekennzeichnet durch die Schritte zum Ablagern von LCST-Polymeren gemäß einem der Ansprüche 16 bis 23.
27. Partikel, insbesondere Pigmentpartikel, mit einer Beschichtung basierend auf einem LCST-Polymeren.
28. Partikel nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung eine Ablagerung von immobilisierten LCST-Polymeren umfaßt.
29. Nicht partikuläre Substrate mit einer Beschichtung, welche ein LCST-Polymeres umfaßt.
30. Substrate nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung immobilisierte LCST-Polymere umfaßt.
31. Bindemittelfreie Pigmentpaste umfassend eines oder mehrere Pigmente nach Anspruch 27 oder 28 und einen flüssigen Träger.

- 22 -

32. Pigmentpaste nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß der flüssige Träger Wasser und/oder organische Lösemittel umfaßt.



FIG.1

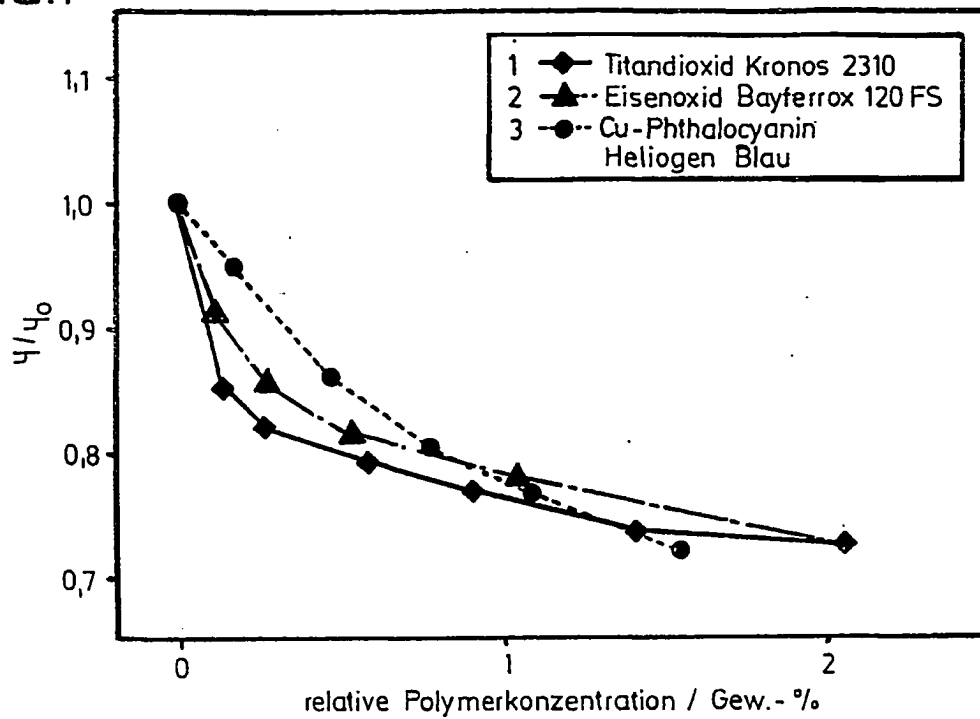


FIG.2

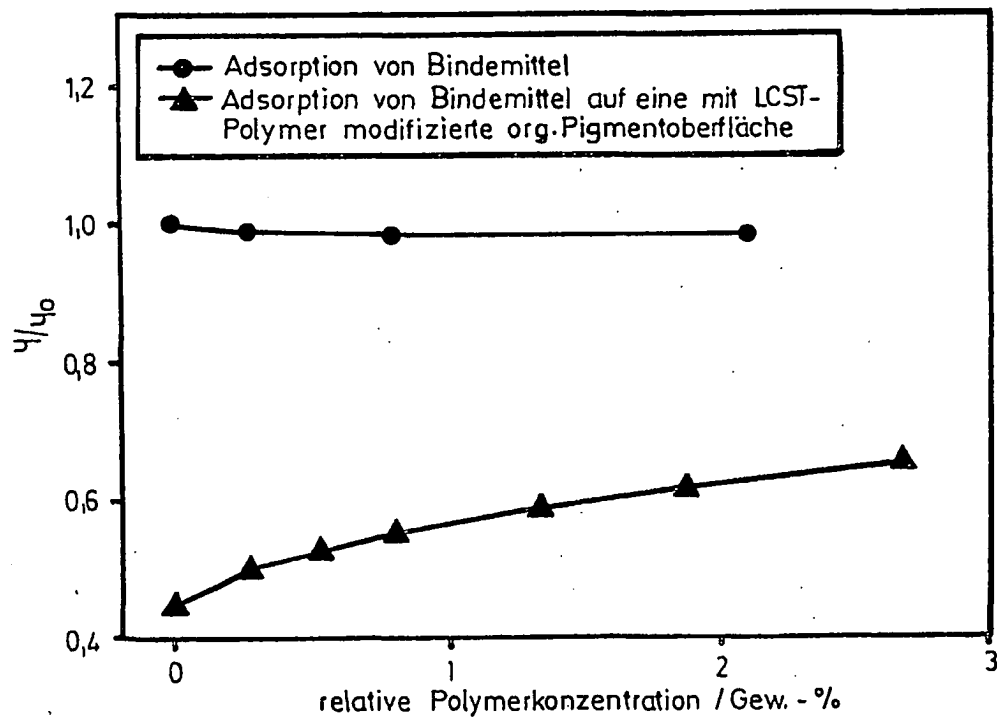


FIG. 3

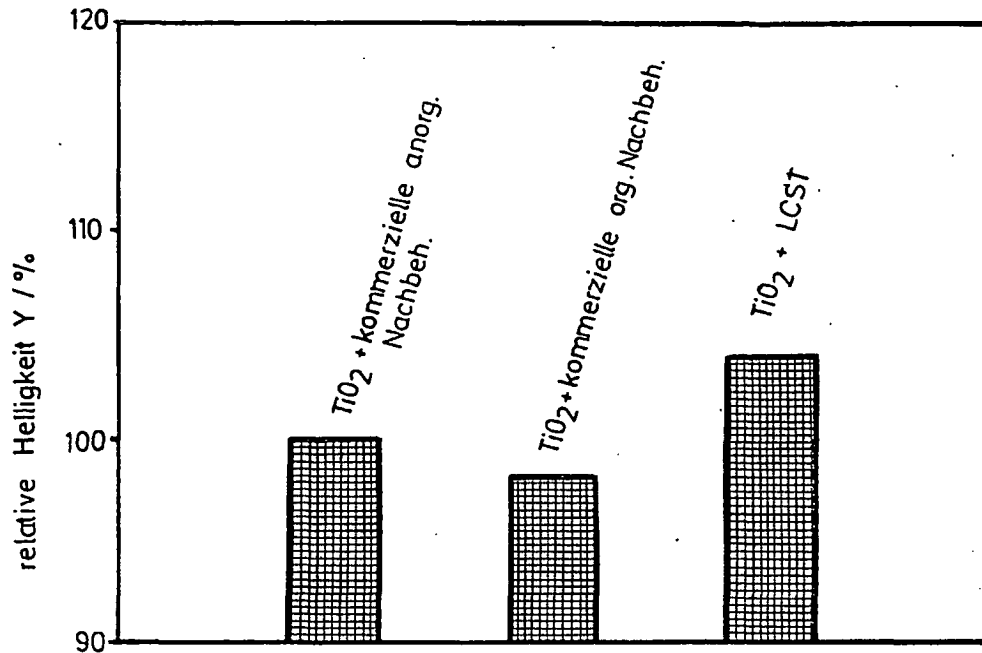
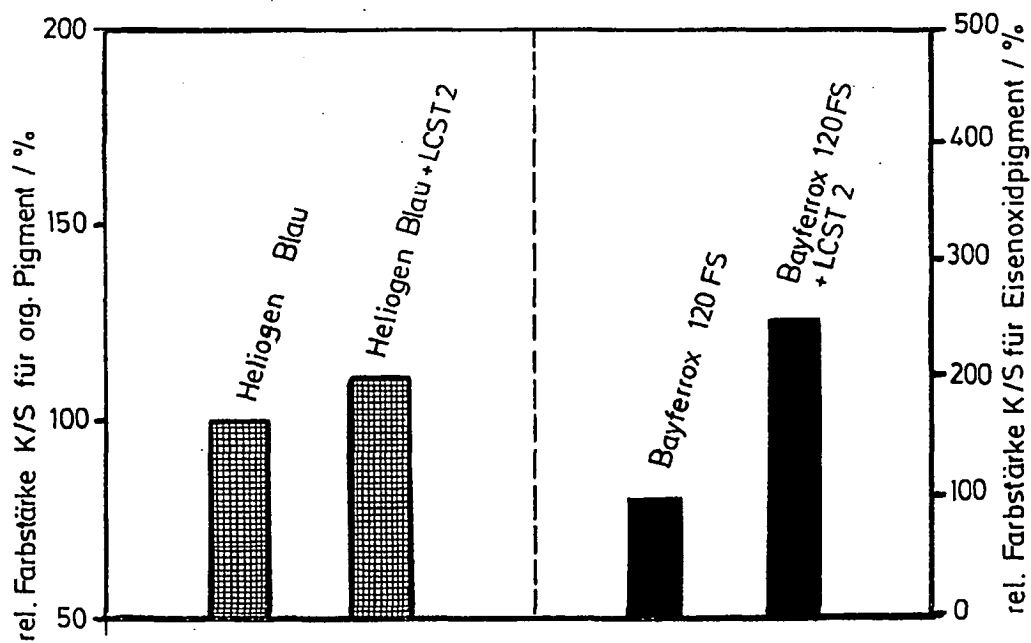


FIG. 4



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 01/01670

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C09C3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 45202 A (SAUZEDDE FLORENCE ;BIO MERIEUX (FR); ELAISSARI ABDELHAMID (FR); MA) 4 December 1997 (1997-12-04) the whole document	1, 16
A	---	2-15, 17-32
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 188 (C-295), 3 August 1985 (1985-08-03) & JP 60 058237 A (MITSUBISHI KASEI KOGYO KK), 4 April 1985 (1985-04-04) abstract	1-32
X	WO 92 20441 A (ALLIED COLLOIDS LTD) 26 November 1992 (1992-11-26) the whole document	1-32
	---	
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 June 2001

Date of mailing of the international search report

25/06/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siebel, E

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/01670

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 629 649 A (SOFITECH NV) 21 December 1994 (1994-12-21) the whole document ----	1-32
A	EP 0 718 327 A (ROEHM GMBH) 26 June 1996 (1996-06-26) the whole document -----	1-32

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/01670

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9745202 A	04-12-1997	FR 2749082 A EP 0840648 A US 6133047 A	28-11-1997 13-05-1998 17-10-2000
JP 60058237 A	04-04-1985	JP 1798251 C JP 5007063 B	12-11-1993 28-01-1993
WO 9220441 A	26-11-1992	AU 1794892 A CA 2102128 A EP 0586447 A MX 9202248 A ZA 9203509 A	30-12-1992 15-11-1992 16-03-1994 01-11-1992 17-05-1993
EP 0629649 A	21-12-1994	FR 2706471 A NO 942257 A	23-12-1994 19-12-1994
EP 0718327 A	26-06-1996	DE 4445498 A AT 194009 T DE 59508489 D DK 718327 T ES 2147815 T JP 8231809 A US 5652316 A	27-06-1996 15-07-2000 27-07-2000 16-10-2000 01-10-2000 10-09-1996 29-07-1997

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/01670

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C09C3/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C09C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 45202 A (SAUZEDDE FLORENCE ;BIO MERIEUX (FR); ELAISSARI ABDELHAMID (FR); MA) 4. Dezember 1997 (1997-12-04)	1, 16
A	das ganze Dokument	2-15, 17-32
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 188 (C-295), 3. August 1985 (1985-08-03) & JP 60 058237 A (MITSUBISHI KASEI KOGYO KK), 4. April 1985 (1985-04-04) Zusammenfassung	1-32
X	WO 92 20441 A (ALLIED COLLOIDS LTD) 26. November 1992 (1992-11-26) das ganze Dokument	1-32
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Juni 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/06/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siebel, E

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 629 649 A (SOFITECH NV) 21. Dezember 1994 (1994-12-21) das ganze Dokument -----	1-32
A	EP 0 718 327 A (ROEHM GMBH) 26. Juni 1996 (1996-06-26) das ganze Dokument -----	1-32

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/01670

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9745202 A	04-12-1997	FR 2749082 A EP 0840648 A US 6133047 A	28-11-1997 13-05-1998 17-10-2000
JP 60058237 A	04-04-1985	JP 1798251 C JP 5007063 B	12-11-1993 28-01-1993
WO 9220441 A	26-11-1992	AU 1794892 A CA 2102128 A EP 0586447 A MX 9202248 A ZA 9203509 A	30-12-1992 15-11-1992 16-03-1994 01-11-1992 17-05-1993
EP 0629649 A	21-12-1994	FR 2706471 A NO 942257 A	23-12-1994 19-12-1994
EP 0718327 A	26-06-1996	DE 4445498 A AT 194009 T DE 59508489 D DK 718327 T ES 2147815 T JP 8231809 A US 5652316 A	27-06-1996 15-07-2000 27-07-2000 16-10-2000 01-10-2000 10-09-1996 29-07-1997